Über die

Einwirkung von Schwefelsäure

auf Bromthiophene.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Karl Schultz

aus Stettin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

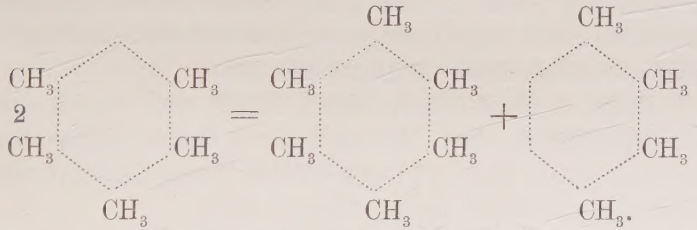
Seinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0013

Einleitung.

Die umlagernde Wirkung, welche die Schwefelsäure auf einige Benzol-Kohlenwasserstoffe ausübt, hat O. Jacobsen[1] zuerst beobachtet; er wies nach, dass so aus dem Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol und Tetramethylbenzol, Prehnitol, entstehen:



Das letztere war als Sulfosäure gewonnen worden.

Während seiner weiteren Untersuchungen machte er dann die interessante Entdeckung, dass bei Anwesenheit von andern Substituenten neben den Methylgruppen nicht diese, sondern jene zur Wanderung veranlasst wurden. Das Monobromdurol[2] z. B. ergab mit Schwefelsäure Dibromdurol und Durol, welches durch weitere Umlagerung die sekundären Produkte Hexamethylbenzol, Prehnitol und Pseudokumol lieferte. In diesem Falle war also ein Bromatom übertragen worden.

---

[1] Ber. XIX, 1209.

[2] Ber. XX, 2837.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigte nach Neumann[1] das Jodbenzol und das Parajodtoluol. Nach mehrstündigem Erhitzen von Jodbenzol auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure war Paradijodbenzol und Benzolsulfosäure neben Jodbenzolsulfosäure gebildet worden; ebenso verhielt sich Parajodtoluol, und nach den Feststellungen von Kürzel[2] auch Jodpseudokumol; hier wanderten also Jodatome.

Töhl[3] beobachtete dann zuerst beim Chlordurol eine andere Wirkung der Schwefelsäure, indem er nämlich Chlorpentamethylbenzol und Chlortrimethylbenzol erhielt. Trotz Anwesenheit eines Chloratoms war demnach eine Methylgruppe verschoben.

Während ähnliche Umwandlungen wie beim symmetr. Jodpseudokumol auch bei den entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen beobachtet wurden, zeigte das Fluorpseudokumol[4] beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure überhaupt keine Umlagerung, sondern der substituierte Kohlenwasserstoff wurde glatt sulfuriert.

Befindet sich jedoch neben Fluor noch ein andres Halogenatom in dem Benzolring, so findet wieder Umlagerung statt, wie Töhl und Müller[5] beim Chlor-, Brom-Jodfluorpseudokumol nachgewiesen haben.

Aus alledem ist ersichtlich, dass die Natur des substituierenden Halogenatoms einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Die Beweglichkeit der Halogene stuft sich allmählich vom Jod bis zum Fluor ab.

Noch andeuten will ich schliesslich, da ein näheres Eingehen in dieser Arbeit zu weit führen würde, dass

---

[1] Ber. XX, 581.
[2] Ber. XXII, 1586.
[3] Ber. XXV, 1530.
[4] Ber. XXVI, 1109.
[5] Ber. XXVI, 1110.

symmetrisches Brompseudokumol[1] in ganz anderer Weise mit Schwefelsäure reagiert als die übrigen bisher erwähnten Körper.

Nachdem nun in der aromatischen Reihe vielfach die übertragende Wirkung der Schwefelsäure festgestellt war, lag es nahe, auch das Thiophen und seine Derivate, welches dem Benzol bezw. Benzolderivaten so ausserordentlich ähnlich ist, derselben Reaktion zu unterwerfen. Den ersten Versuch in dieser Richtung, wenn auch ohne die umlagernde Wirkung der Schwefelsäure speziell ins Auge zu fassen, machte kurz nach der Entdeckung des Thiophens J. Langer[2]; er liess Dibromthiophen und geschmolzene Pyroschwefelsäure auf einander wirken. Unter lebhafter Erwärmung nahm hierbei die Flüssigkeit eine rote Färbung an; er erhielt eine sehr gute Ausbeute an Dibromthiophensulfosäure, welche sich sehr leicht durch Natriumamalgam entbromen liess, während Dibromthiophen selbst bei tagelangem Kochen mit Natronlauge kaum angegriffen wird. Ganz andere Erscheinungen traten jedoch auf, als er die Pyroschwefelsäure in grossem Überschuss anwandte; hierbei resultierte nämlich ein inneres Anhydrid der Dibromthiophendisulfosäure:

$$C_4Br_2S\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}O$$

In gleicher Weise verlief auch die Reaktion, welche mit Dibrombenzol[3] und geschmolzener Pyroschwefelsäure nachträglich angestellt wurde.

Mit den Untersuchungen über die Konstitution des Tribromthiophens beschäftigt, liess dann J. Rosenberg[4]

---

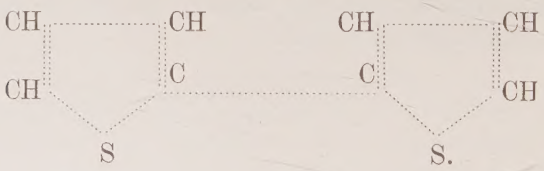
[1] Ber. XXII. 1581.
[2] Ber. XVII, 1566.
[3] Ber. XIX, 653.
[4] Ber. XVIII, 1774.

Pyroschwefelsäure auf Tribromthiophen einwirken. Auch hier erfolgte Anhydridbildung:

$$\begin{matrix} C_4\,Br_3\,S-SO_2 \\ C_4\,Br_3\,S-SO_2 \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Der Körper löst sich schwer in Wasser und zeigt die auffallende Eigenschaft, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, wobei ein Teil sich als Sulfosäure auflöst. Die Ausbeute ist gering, und die Darstellung erfordert Vorsicht. Wird dagegen geschmolzenes Tribromthiophen in gleicher Weise mit Pyroschwefelsäure behandelt, so ergiebt sich eine Dibromdisulfosäure; in diesem Falle hatte also die rauchende Schwefelsäure Bromatome aus dem Molekül verdrängt und Sulfogruppen dafür eingeführt.

Völlig überraschend aber war das Ergebnis, als Töhl[1] schwach rauchende Schwefelsäure auf Thiophen selbst einwirken liess. Während gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure das Thiophen verharzt, liefert dasselbe mit schwach rauchender Säure ein Dithienyl und zwar α—α-Dithienyl[2] vom Schmelzpunkt 33°.



Es trat hier also eine oxydierende, wasserstoffentziehende Wirkung ein, wie sie in der aromatischen Reihe nie vorher beobachtet worden war.

Gemeinschaftlich mit O. Eberhard[3] hatte schon kurz vorher derselbe Forscher eine gleiche Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen

[1] Ber. XXVII, 665.
[2] Ber. XXVII, 1741.
[3] Ber. XXVI, 2948.

beobachtet; sie erhielten neben Chlorthiophensulfosäure ein Gemisch von Mono- und Dichlordithienyl; die Schwefelsäure hatte also den Zusammenschluss von zwei Thiophenkernen einmal unter Austritt von Wasserstoff, dann von Chlorwasserstoff veranlasst:

I. $2\,C_4H_3ClS = C_4H_2ClS - C_4H_2ClS + H_2$.
II. $2\,C_4H_3ClS = C_4H_2ClS - C_4H_3S + HCl$.

Erwähnen möchte ich hier noch eine Beobachtung von Carius, das Benzol betreffend; er gewann nämlich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein auf Benzol neben anderen Körpern hauptsächlich Benzoësäure und Phtalsäure. Carius[1] erklärt die Bildung von Benzoësäure durch Auftreten von Ameisensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + CH_2O_2 + O = H_2O + C_6H_5CO_2H,$$

oder durch glatte Anlagerung von CO_2, welche von zerstörter Ameisensäure herrühren würde, an den Benzolring:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5CO_2H,$$

oder endlich, und das scheint ihm das Wahrscheinlichste zu sein, durch Annahme von Benzaldehyd als Zwischenprodukt, welcher dann weiter zu Benzoësäure oxydiert wird:

$$C_6H_6 + CO = C_6H_5CHO.$$

Gemäss der beim Thiophen beobachteten Dithienyl-Bildung könnte man jedoch auch annehmen, dass die Benzoësäure ein Oxydationsprodukt von zuerst gebildetem Diphenyl sei.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Töhl untersuchte ich nun die Reaktion der Schwefelsäure mit den Brom-

[1] Ann. 148, 51 etc.

thiophenen, und zwar wurde, da nach den bisherigen Thatsachen ein geringer Unterschied in der Koncentration der Schwefelsäure eine so ganz verschiedene Wirkung ausübte, jedes der drei Bromthiophene in seinem Verhalten sowohl gegen rauchende als auch gegen konzentrierte Schwefelsäure geprüft.

Experimenteller Teil.

I.

Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Monobromthiophen.

Das Monobromthiophen[1] wurde anfangs aus dem Vorlauf, welcher bei der Darstellung des Dibromthiophens zwischen 140° und 160° überging, gewonnen. Doch liessen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig, obwohl die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise verändert wurden. Etwas günstiger gestaltete sich das Ergebnis, als ich schon gebromtes Thiophen, mit reinem Thiophen vermischt, bromierte. So ergaben:

15 g Thiophen,

35 g gebromtes Thiophen, Vorlauf bis 140°,

30 g Destillat über 220°, welches bei der Darstellung des Dibromthiophens erhalten und gleichsam als Verdünnungsmittel angewandt wurde, da es gegen Brom, in Wasser gelöst, ziemlich beständig ist, 10 g Monobromthiophen.

Erwähnen will ich auch einen Versuch mit Thiophenmonosulfosäure. Kelbe[2] wies bekanntlich nach, dass

[1] Ber. XVI, 1472.

[2] Ann. 210, 50.

aromatische Sulfosäuren bei der Einwirkung von Brom gebromte Kohlenwasserstoffe liefern. Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g α-cymolsulfonsaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische Menge 31,3 g betragen hätte:

$$SO_2 < \begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ OH \end{matrix} + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + HBr + C_{10}H_{13}Br.$$

Diese Reaktion geht um so leichter von statten, je leichter der betreffende Kohlenwasserstoff von Brom angegriffen wird; sie schien sich also gerade beim Thiophen zu empfehlen, wo die direkte Einwirkung von Brom zu heftig verläuft. Leider konnte nach dieser Reaktion kein Monobromthiophen erhalten werden. Weder das Bariumsalz noch das Natriumsalz in Wasser oder Eisessig gelöst, ergaben bei der Bromierung ein Öl, sondern durch Wasser konnte nur ein weisses Pulver abgeschieden werden, welches jedoch nicht näher untersucht wurde. Auch beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Bromeisessiglösung im zugeschmolzenen Rohr auf 70° war das Ergebnis negativ.

Schliesslich wandte ich Eisessig als Verdünnungsmittel an und erzielte damit ganz zufriedenstellende Ausbeuten. Am besten war das Resultat, wenn nicht nur das Thiophen mit Eisessig verdünnt wurde, sondern auch das Brom in Eisessig gelöst unter Kühlung und häufigem Umschütteln hinzugegeben wurde. Nach dem Fällen mit Wasser wurde das abgeschiedene Öl mit alkoholischer Natronlauge gekocht und durch Wasserdampf übergetrieben.

Auf diese Weise gaben:

{ 30 g Thiophen, gelöst in
{ 150 ccm Eisessig

und

{ 60 g Brom gelöst in
{ 300 ccm Eisessig

45 g Rohöl, aus denen 17 g Monobromthiophen gewonnen wurden.

Ferner ergaben:

{ 22 g Thiophen
{ 250 ccm Eisessig

und

{ 45 g Brom
{ 250 ccm Eisessig gaben:

33 g Rohöl und 12 g Monobromthiophen.

Während die Ausbeuten bei Anwendung von Wasser als Verdünnungsmittel trotz aller Vorsichtsmassregeln sehr schwanken, von 7 % — 20 % des angewandten Thiophens, erhält man bei der Eisessigmethode stets ein günstigeres Resultat, über 50 % Monobromproduct des angewandten Thiophens und an ganz reinem Monobromthiophen immerhin noch 35 %. Während ferner bei der ersten Methode ein reichlicher Vorlauf von fast reinem Thiophen nicht zu vermeiden ist, wird hier alles Thiophen angegriffen, und die Anfangstropfen des Destillates gehen erst bei 140° über. Ähnlich verhält es sich auch mit den höher bromierten Anteilen. Bei Anwendung von Wasser wird das Thiophen zum Teil bis zum Tetrabromderivat bromiert, nimmt man Eisessig, so bildet sich nur wenig Dibromthiophen und das Thermometer erreicht kaum 220°.

Das reine Monobromthiophen ging zwischen 149° und 153° über.

Analyse:

Ber.: Prozente Br 49,08.

Gef.: Prozente Br 49,23.

15 g Monobromthiophen wurden mit 75 g gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt; die Reaktion verlief sehr stürmisch, sodass schon nach fünf Minuten die breiige, fast schwarze Masse in Eiswasser gegossen werden musste, da ich andernfalls gänzliche Zerstörung

des Produktes befürchtete; die kalte Emulsion wurde nun filtriert, und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben; in der Vorlage schied sich ein Öl ab, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium fraktioniert wurde. Von den 4,8 g Rohöl gingen über bei:

165°—200°	1,5 g,
200°—230°	2,5 g,
230°—257°	wenige Tropfen,
über 257°	wenige Tropfen.

In der Hauptsache war Dibromthiophen gebildet und zwar im Verhältnis zu den angewandten 15 g Ausgangsmaterial erhebliche Mengen, sodass die Bromübertragung keineswegs als Nebenreaktion betrachtet werden darf.

Ein zweiter Versuch mit abermals 15 g Monobromthiophen, wobei ich jedoch die Schwefelsäure ungefähr 15 Minuten wirken liess, ergab:

bei 165°—200°	1 g Öl,
bei 200°—230°	4,3 g Öl.

Hier war die Überführung in Dibromthiophen also noch weiter vorgeschritten und betrug ca. 30 % von dem Ausgangsmaterial; es ist also nicht ausgeschlossen, dass bei längerem Stehenlassen das gebildete Dibromthiophen schliesslich in Tri- und Tetrabromthiophen übergeführt wird.

Es kam nun darauf an, die etwa gebildeten Sulfosäuren zu isolieren. Nach der Theorie musste ausser Monobromthiophensulfosäure Thiophensulfosäure, entsprechend dem gewonnenen Dibromthiophen, entstehen:

$$2\ C_4H_3BrS = C_4H_2Br_2S + C_4H_4S.$$

Doch konnte trotz aller Aufmerksamkeit nur monobromthiophensulfosaures Barium gewonnen werden, und auch das nur in geringer Menge. Dies Resultat ist leicht erklärlich, da das Thiophen durch konzentrierte Schwefelsäure zerstört wird.

Das Bariumsalz der bromierten Sulfosäure wurde in zwei Modifikationen erhalten, die eine matt kristallisierend, die andere in glänzende Blättchen; wahrscheinlich liegen hier zwei Isomere, deren Konstitution aber wegen des wenigen Materials nicht aufgeklärt werden konnte, vor.

I. Krystallisation matt.

Brombestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,1568 g Substanz gaben 0,0947 g Ag Br.

Berechnet Prozente
für wasserfreies Salz: Br 25,76,
Gefunden: Br 25,70.

II. Krystallisation.

0,1210 g Substanz gaben 0,0721 g Ag Br.

Berechnet Prozente
für wasserfreies Salz: Br 25,76,
Gefunden: Br 25,4.

Bariumbestimmung.

0,2864 g Substanz gaben 0,1044 g $BaSO_4$.

Berechnet Prozente
für wasserfreies Salz: Ba 22,06,
Gefunden: Ba 21,43.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Salze sich schon wenig über 110° zersetzen.

Schliesslich wurde noch der ziegelrote Rückstand, welcher nach dem Übertreiben des Dibromthiophens im Kolben zurück blieb auf ein Dithienyl hin untersucht; es gelang nun allerdings nicht durch Auslaugen mit siedendem Eisessig und Ausfällen mit Wasser eine krystallisierende, reine Substanz zu erhalten, sondern nur ölige Massen, welche jedoch weiter bromiert das bei 257° schmelzende Hexabromdithienyl lieferten, ein sicherer Beweis, dass auch in dem Öl ein Dithienylderivat vorhanden war.

Ein Teil des Dithienylderivates war sogar schon zugleich mit dem Dibromthiophen im Wasserdampfstrom übergegangen. Die wenigen Tropfen nämlich, welche beim ersten Versuch mit Monobromthiophen von 230° bis 257° überdestilliert waren, färbten sich beim Stehen an der Luft im Reagensglas grün und liessen daraus schon auf eine Dithienylbildung schliessen. Ich bromierte also weiter und gelangte zu einem Körper, der bei 190°—200° schmolz, woraus man annehmen konnte, dass hier Hexabromdithienyl vermischt mit Tetrabromthiophen, welches vom entstandenen Dibromthiophen herrührte, vorlag. Als der Körper mit Alkohol ausgekocht wurde, stieg sein Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus heissem Benzol auf 257°, während aus der alkoholischen Lösung Tetrabromthiophen vom Schmelzpunkt 114° in Nadeln herauskrystallisierte.

Zu der Übertragung von Brom kommt beim Monobromthiophen durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure also noch die Zusammenschliessung von zwei Thiophenkernen, die Dithienylbildung. So verbindet sich die eigenthümliche Reaktion der Schwefelsäure in der aromatischen Reihe mit der charakteristischen in der Thiophenreihe.

Im Anschluss hieran wurde noch eine andere Untersuchung auf Dithienyl vorgenommen. Der Rückstand nämlich, welcher beim Bromieren des Thiophens, in Wasserlösung, im Kolben zurückblieb, hatte ganz das Aussehen der Masse, aus der ich bei Verarbeitung des Monobromthiophens Dithienyl erhalten hatte. Es lag ja die Möglichkeit vor, dass Brom ebenso wie die Schwefelsäure auf das Thiophen oxydierend wirkte und durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen Dithienylbildung veranlasste. Ich zog daher den Rückstand mit heissem Eisessig aus, welcher sich nach meiner Erfahrung am besten dazu eignet, fällte dann mit Wasser; der schwammige Niederschlag krystalli-

sierte leicht aus heissem Benzol, schmolz bei 114° und erwies sich als Tetrabromthiophen.

Brombestimmung:

0,132 g Substanz gaben 0,2462 Ag Br.

Berechnet. Prozente Br 80,00,

Gefunden: Br 79,7.

II.

Über die Einwirkung von schwach rauchender Schwefelsäure auf Monobromthiophen.

Etwa 5 g reines Monobromthiophen wurden mit der zehnfachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure, welche in Eiswasser gekühlt war, geschüttelt; die Flüssigkeit erwärmt sich bald unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Bromwasserstoff; sie wird dann schnell in Eiswasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Schon äusserlich unterscheidet sich die Reaktion wesentlich von der mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommenen. Sie verläuft durchaus sanft; die Farbe der Flüssigkeit ist nicht dunkelbraun, sondern anfangs grünlich und wird beim Übertreiben im Wasserdampfstrom hellbraun. Hierbei sammelte sich in der Vorlage ziemlich reichlich ein Körper an, welcher in vier verschiedenen Fraktionen aufgefangen wurde; die ersten beiden waren ölig, konnten aber leicht durch Kühlung mit Eiswasser zum Erstarren gebracht werden; die letzten beiden, blassgelb gefärbt, schieden sich aus heissem Alkohol in Nadeln aus und zeigten den Schmelzpunkt 68°—72° und 80°. Die Brombestimmung 0.1196 g Substanz gaben 0,1276 Ag Br — lieferte 45,5 % Brom, während sich für Monobromdithienyl 32,2 % und für Dibromdithienyl 49,4 % Brom berechnen. Letzteres lag also vorwiegend in dieser Fraktion vor;

denn dass ich es thatsächlich mit Dithienylen zu thun hatte, bewies das Endprodukt der Bromierung. Ein Teil des Öles wurde mit Bromeisessiglösung gekocht, und auf diese Art das Perbromdithienyl vom Schmelzpunkt 257° erhalten.

Dibromthiophen konnte nicht aufgefunden werden.

Aus dem Filtrat wurde in üblicher Weise ein Bariumsalz durch Neutralisation mit Bariumkarbonat gewonnen, welches in kleinen, glänzenden Blättern aus heissem Wasser sich ausschied; es erwies sich als monobromthiophensulfosaures Barium:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_2 Br S SO_3 \\ C_4 H_2 Br S SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + H_2 O.$$

Brombestimmung:

0,2544 g Substanz gaben 0,1516 g Ag Br.

Bariumbestimmung:

0,3984 g Substanz gaben 0,1488 g $Ba SO_4$.

Berechnet Prozente	Br 25,04	Ba 21,44,
für wasserfreies Salz	Br 25,76	Ba 22,06,
Gefunden:	Br 25,35	Ba 21,9.

Eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht direkt ausgeführt werden. — Die Sulfosäure wurde hierbei viel reichlicher und reiner erhalten als bei der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, sodass sich die rauchende Schwefelsäure sehr gut zur Darstellung von Monobromthiophensulfosäure eignet, ebenso wie zur Gewinnung der Sulfosäure des Thiophens[1] selbst.

Die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure verläuft also beim Monobromthiophen ganz analog der beim Thiophen und Monochlorthiophen[2] beobachteten; es tritt Dithienylbildung ein und glatte Sulfurierung ohne Bromübertragung.

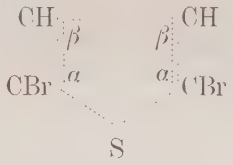
[1] Ber. XXVII, 665.

[2] Ber. XXVI, 2947.

III.

Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dibromthiophen.

Das zur Reaktion benutzte Dibromthiophen wurde nach den Angaben von V. Meyer[1] dargestellt und ist demnach die $\alpha - \alpha$-Verbindung:



Zu dem abgewogenen Thiophen wurde Brom, in Wasser aufgelöst, unter Kühlung gegeben; sogleich schied sich das gebromte Produkt am Boden des Kolbens als schweres, hellgelbes Öl ab. Das auf der Oberfläche schwimmende Wasser, welches durch Ölbläschen getrübt war, wurde abgegossen und zur Lösung einer weiteren Menge Broms verwandt, und dies Verfahren fortgesetzt, bis alles Brom eingeführt war; dann wurde das Öl mit Wasser gewaschen und mit alkoholischer Natronlauge etwa anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht, um die Additionsprodukte zu zerstören. In der dunkelroten Flüssigkeit unterschied man deutlich zwei Schichten; dieselben wurden nun nicht, wie V. Meyer angiebt, vermittelst eines Scheidetrichters getrennt, sondern die ganze Masse erst im Wasserdampfstrom übergeblasen, und so ein hellgelbes Rohöl gewonnen, aus welchem nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch zweimalige Rektifikation das Dibromthiophen rein erhalten wurde. Zuerst kam ein Vorlauf von 84°—190°; dann stieg die Quecksilbersäule des Thermometers schnell bis

[1] Ber. XVI, 1472.

205°. Zwischen 205° und 215° ging der bei weitem grösste Teil des Öles über. Die Ausbeute war eine ganz gute. 60 g Thiophen gaben 80 g gereinigtes Dibromthiophen.

Brombestimmung:

0,2946 g Substanz gaben 0,4561 g ABr.

Berechnet Prozente Br 66,11,

Gefunden: Br 65,9.

70 g Dibromthiophen wurden mit der ungefähr fünffachen Menge gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure in einem Präparatenglase übergossen und unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Schon in kurzer Zeit bräunte sich das Gemisch und heftige Entwickelung von schwefeliger Säure und Bromwasserstoff trat ein. Nach Verlauf von etwa 7 Stunden wurde die dickliche Flüssigkeit in Eiswasser gegossen und filtriert, wobei auf dem Filter eine ölige, schwammartige, dunkelbraune Masse zurückblieb. Bei der Destillation mit Wasserdampf schied sich in der Vorlage ein gelbes Öl ab. Ein Versuch, dasselbe direkt aus Alkohol zu kristallisieren schlug fehl, es wurde daher behufs Reinigung getrocknet und fraktioniert. Von 230—250° ging ein kleiner Vorlauf über; bis 271° alles Übrige. Aus der letzten Fraktion konnten nun leicht durch Alkohol lange, schneeweisse, glänzende Nadeln erhalten werden, welche genau den Schmelzpunkt 29° zeigten. Allem Anschein nach lag hier das Tribromthiophen[1] vor. Der Körper löste sich schwer in kaltem Alkohol, leicht dagegen in heissem und in Äther. Kleine Mengen Dibromthiophens hinderten die Kristallisation. Die Analyse bestätigte die Vermutung.

Brombestimmung.

0,2845 g Substanz gaben 0,497 g Ag Br.

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,2404 g Substanz gaben 0,1809 g $BaSO_4$.

[1] Ber. XVIII, 1773.

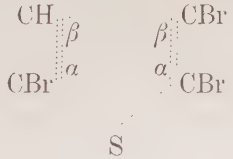
Berechnet Prozente Br 74,76 S 9,96,
Gefunden: Br 74,34 S 10,31.

Um aber ganz sicher das Tribromthiophen nachzuweisen, wurde ein Teil des geschmolzenen Körpers mit Brom übergossen. Reichliche Bromwasserstoffentwicklung fand statt. Nach 24 Stunden wurde das unangegriffene Brom verdunstet, und der kleine, gelblich gefärbte Krystallkuchen in siedendem Alkohol gelöst. Nach zweimaliger Umkrystallisation schieden sich kleine, glänzende, weisse Nadeln von angenehm aromatischem Geruch aus; der Schmelzpunkt 114° wie der Bromgehalt erwiesen das Tetrabromthiophen.

Brombestimmung:

0,138 g Substanz gaben 0,2582 g Ag Br.
Berechnet Prozente Br 80,00,
Gefunden: Br 79,64.

Das auf diese Art gewonnene Tribromthiophen ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von J. Rosenberg[1] beschriebenen, demnach wäre in ihm ein β-Platz frei:

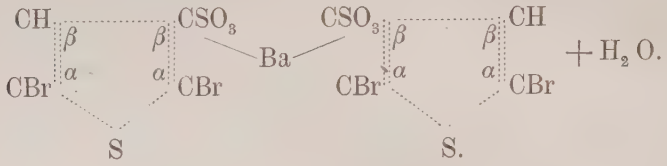


Das Filtrat von der öligen Masse, aus der das Tribromthiophen gewonnen, wurde zur Isolierung der etwa entstandenen Sulfosäuren mit Bariumkarbonat neutralisiert, koliert und bis zur Krystallhaut eingedampft. Zuerst schieden sich mattweisse Krystalle in Drusen ab, welche schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter löslich jedoch in heissem Benzol waren.

Die Analyse stellte dibromthiophensulfosaures Barium fest: da vom $\alpha-\alpha$-Dibromthiophen ausgegangen wurde,

[1] Ber. XVIII, 1773.

so stehen die Sulfogruppen wahrscheinlich in der β-Stellung entsprechend folgendem Schema:



Brombestimmung:

0,2405 g Substanz gaben 0,2246 g Ag Br.

Schwefelbestimmung:

0,2473 g Substanz gaben 0,2958 g Ba SO_4.

Bariumbestimmung:

0,2750 g Substanz gaben 0,0826 g Ba SO_4.

Berechnete Prozente Br 40,15 S 16,06 Ba 17,2,
für wasserfreies Salz Br 41,08 S 16,43 Ba 17,6,
Gefunden Br 39,74 S 16,42 Ba 17,6.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht direkt ausgeführt werden.

0,2403 g verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 100°: 0,0005 g Wasser = 0,21 %. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 120° 0,0011 g Wasser = 0,45 %. Als darauf ganz allmählich bis auf 170° erhitzt wurde, trat Verkohlung ein.

Im Verhältnis des angewandten Dibromthiophens war die Menge des Salzes nur gering und die Stellung der Sulfogruppe wurde nicht ermittelt; doch ist die Säure wahrscheinlich identisch mit der von V. Meyer[1] durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Dibromthiophen gewonnenen.

Aus den Mutterlaugen des dibromthiophensolfosauren Bariums schieden sich nach weiterem Eindampfen glänzende Blättchen aus, die sich sehr deutlich von dem ersten Salz unterschieden. Ich vermutete zuerst in dem Körper das

[1] Ber. XVII. 1566.

Bariumsalz der Monobromthiophensulfosäure; doch lieferte die Analyse wiederum Zahlen, die für dibromthiophensulfosaures Barium stimmten:

$$\left.\begin{matrix} C_4 HBr_2 SSO_3 \\ C_4 HBr_2 SSO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + H_2 O.$$

Brombestimmung:

0,2148 gr Substanz gaben 0,2020 g Ag Br.

Bariumbestimmung:

0,152 g Substanz gaben 0,0458 g $BaSO_4$.

Berechnete Prozente Br 40,15 Ba 17,2,
für wasserfreies Salz Br 41,08 Ba 17,6,
Gefunden: Br 40,01 Ba 17,7.

Wie beim Monobromthiophen entstanden also auch hier zwei Modifikationen von Bariumsalzen, und wahrscheinlich liegen ihnen isomere Säuren zu Grunde.

Aus den letzten Anteilen der Salzlösung wurde dann noch eine Krystallisation in mattweissen Drusen erhalten; dieser Körper war in der That das gesuchte, dem Tribromthiophen entsprechende monobromthiophensulfosaure Barium:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_2 BrSSO_3 \\ C_4 H_2 BrSSO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + H_2 O.$$

Brombestimmung:

0,1882 g gaben 0,1094 g Ag Br.

Bariumbestimmung:

0,2342 g gaben 0,0852 g $BaSO_4$.

Berechnete Prozente Br 25,04 Ba 21,44,
für wasserfreies Salz Br 25,76 Ba 22,06,
Gefunden: Br 24,73 Ba 21,39.

In allen drei Salzen konnte der Wassergehalt nicht direkt bestimmt werden; die letzten Beiden zersetzen sich noch leichter als das Erste, monobromthiophensulfosaures Barium schon zwischen 120° und 130°.

Im Dibromthiophen ist also ein Bromatom durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure gewandert.

gerade so, wie in der aromatischen Reihe z. B. beim Monobromprehnitol[1].

Die Reaktion kann demnach durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$2\,C_4H_2Br_2S = C_4H_3BrS + C_4HBr_3S.$$

Beim Überblasen des Tribromthiophens mit Wasserdämpfen blieb im Kolben ein teigiger, rotbraun gefärbter Rückstand, welcher mit heissem Äther ausgezogen wurde. Nach Stehenlassen der Lösung schieden sich schmutzig gelbe Nadeln neben einer öligen Masse ab; dieselben waren leichtlöslich in heissem Benzol, aus dem sie in Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 115° krystallisierten. Da nur wenig von dem Produkt vorhanden war, so blieb nichts andres übrig, um die ungefähre Art der Zusammensetzung zu erfahren, als das Endprodukt der Bromierung darzustellen. Der Körper wurde daher mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung auf 70° im Wasserbade erhitzt. Nach etwa 24 Stunden wurde das freie Brom abdestilliert, und auf Zusatz von Wasser ein rötlicher, sehr voluminöser Niederschlag gefällt. Nach mehrfachem Umkristallisieren des immerhin noch gelblich gefärbten Produktes aus Benzol, schmolz es bei 256°, und die Brombestimmung erwies das Hexabromdithienyl, somit ist auch der bei 115° schmelzende Körper ein Dithienylderivat und, da das α—α-Tetrabromdithienyl nach Auwers[2] bei 139° bis 140° schmilzt, so könnte der vorliegende Körper, nach dem Ergebnis beim Monochlor-[3] und Monobromthiophen zu schliessen, ein Gemisch von Tribrom- und Tetrabromdithienyl sein, entstanden aus je zwei Molekülen Dibromthiophen unter Austritt von Bromwasserstoff bezw. Wasserstoff.

[1] Ber. XXV, 1526.
[2] Ber. XXVII, 1740.
[3] Ber. XXVI, 2947.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dibromthiophen ist also ganz identisch mit der beim Monoderivat beobachteten; es findet nicht nur Wanderung eines Bromatoms statt, sondern auch Dithienylbildung.

IV.

Über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dibromthiophen.

Die schwach rauchende Säure, mit welcher die Reaktion vorgenommen, hatte das spezifische Gewicht 1,848. Auch hier wurde Dithienylbildung erwartet. Während konzentrierte Schwefelsäure immerhin noch stark auf Dibromthiophen wirkt, reagiert schwach rauchende Säure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht. Als ich ungefähr 7 g Dibromthiophen mit der 10fachen Säuremenge heftig schüttelte und dann die Mischung schnell in Eiswasser goss, schied sich alles Dibromthiophen am Boden des Becherglases ab und konnte leicht rein wiedergewonnen werden. Schwefelige Säure entwickelte sich garnicht.

Bei einem zweiten Versuche, den ich mit freier Flamme im Reagensglase vornahm, löste sich das Dibromthiophen mit blauer Farbe auf, und die Lösung wurde zuletzt breiig. Aus dieser Masse konnte durch andauernde Wasserdampfdestillation das Tetrabromthiophen erhalten werden. Schliesslich wurde eine grössere Menge Dibromthiophen mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade langsam und unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine grüne, später tiefblaue Farbe an. Erst bei 80° begann die Entwickelung von schwefeliger Säure. Nachdem die Mischung ungefähr drei Stunden auf 96° erwärmt war, bildete sie eine breiige Masse; am Halse des Kolbens konnte man deutlich kleine, glänzende Krystalle bemerken; ich liess nun die Masse erkalten und

goss sie in Eiswasser; nach dem Filtrieren wurde der ölige Rückstand mit Wasserdampf übergeblasen. Hierbei ging reichlich ein schon im Kühler erstarrendes Produkt über, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 114° zeigte; derselbe blieb auch nach dem Bromieren konstant; es lag hier also Tetrabromthiophen vor; im Rückstande des Kolbens konnte in keiner Weise ein Dithienyl-Derivat aufgefunden werden.

So wurde denn die Erwartung nicht bestätigt; im Gegensatz zum Monobromthiophen fand nur Übertragung von Brom und zwar zugleich von zwei Bromatomen statt, entsprechend den Erfahrungen, wie sie in der aromatischen Reihe beim Durol[1], welches als Endprodukte Hexamethylbenzol und Prehnitol giebt, mit Methylgruppen gemacht sind.

Dem Tetrabromthiophen hätte nun eine Thiophensulfosäure entsprechen müssen nach der Gleichung:

$$2\,C_4\,H_2\,Br_2\,S = C_4\,Br_4\,S + C_4\,H_4\,S.$$

Doch konnte dieselbe nicht isoliert werden, wahrscheinlich weil sie gegen rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur nicht beständig ist. Wohl aber erhielt ich Monobromthiophensulfosäure und Dibromthiophensulfosäure und schliesslich auch noch eine Mischung von tribrom- und dibromthiophensulfosaurem Salz. Hieraus geht deutlich hervor, dass bei der Reaktion zuerst nur ein Bromatom gewandert ist, und das gebildete Tribromthiophen dann weiter in Tetrabromderivat verwandelt wurde. Alle drei Krystallisationen konnten aber nur in geringer Menge und nicht ganz rein gewonnen werden.

Bariumsalz I.

0,2274 g gaben 0,2366 g Ag Br; das sind 44,3 % Brom, während für tribrom sich 50,25 % und für dibromthiophensulfosaures Barium 40,15 % berechnen.

[1] Ber. XX, 2837.

Bariumsalz II.

$$C_4 H Br_2 S SO_3 > Ba + H_2 O.$$
$$C_4 H Br_2 S SO_3$$

0,2456 g Substanz gaben 0,2296 g Ag Br.

Berechnet, Prozente	Br 40,15.
für wasserfreies Salz	Br 41,08.
Gefunden:	Br 39,8 .

Bariumsalz III.

$$C_4 H_2 Br S SO_3 > Ba + H_2 O.$$
$$C_4 H_2 Br S SO_3$$

0,1326 g gaben 0,0764 Ag Br.

Berechnet Prozente	Br 25,04.
für wasserfreies Salz	Br 25,76.
Gefunden:	Br 24,52.

V.

Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Tribromthiophen.

Tribromthiophen ist gegen konzentrierte Schwefelsäure äusserst beständig. Selbst nach wochenlangem Stehenlassen und häufigem Umschütteln wird dasselbe nur spurenweise angegriffen. Schwefelige Säure entwickelt sich äusserst träge. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkel, und am Boden lagert sich eine grüne, dickliche Emulsion ab. Wurde der Inhalt des Glases nun in Wasser gegossen, so schied sich das Tribromthiophen fast Alles als braunes Öl wieder ab.

Ein zweiter Versuch wurde darauf im Wasserbade unternommen. Hierbei entwickelte sich schwefelige Säure auch nur schwach, und selbst nach 20stündigem Erwärmen war die Reaktion nicht weiter vorgeschritten als im ersten Falle.

Es blieb also nichts weiter übrig als die Temperatur noch mehr zu steigern. Wird Tribromthiophen mit kon-

zentrierter Schwefelsäure auf ungefähr 170° im Ölbade erhitzt, so beginnt die Entwickelung von schwefeliger Säure sehr bald. Aus der Flüssigkeit, die zuerst tiefblau und später rubinrot gefärbt ist, steigen fortwährend Blasen auf, und am Rande des Kolbens sublimiert wiederum Tetrabromthiophen. Nach ungefähr 10 Stunden wurde das Ölbad entfernt. Während des Erkaltens schied sich am Boden des Kolbens eine feste, dunkle Kruste ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die feste Masse mit Wasserdampf übergetrieben, wobei die Flüssigkeit ihre dunkle Farbe beibehielt. Das übergehende Produkt erwies sich als Tetrabromthiophen vom Schmelzpunkt 114°.

Der braune Rückstand wurde jetzt behufs Untersuchung auf Dithienyl-Derivate mit siedendem Eisessig ausgezogen, und aus der Lösung durch Wasser ein brauner Niederschlag gefällt. Derselbe wurde abfiltriert und mit Brom in Eisessiglösung versetzt. Der Körper, welcher aus dieser Lösung nach dem Erkalten mit Wasser abgeschieden wurde, zeigte den Schmelzpunkt 200°. Die Annahme, dass hier wiederum Perbromdithienyl, mit Tetrabromthiophen vermischt, vorlag, bestätigte sich. Nachdem alles Tetrabromthiophen durch Kochen mit Alkohol gelöst, zeigte der Körper, aus heissem Benzol in hellgelben Nadeln gewonnnen, den Schmelzpunkt 257°.

Nachdem auf diese Weise die Dithienyl-Bildung einmal festgestellt war, versuchte ich das ursprüngliche Dithienylderivat ohne vorherige Bromierung zu gewinnen. Es war dies insofern von Interesse, als gerade beim Tribromthiophen die Frage sich leicht entscheiden liess, ob die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure eine oxydierende oder eine bromwasserstoffabspaltende ist. Lag eine Oxydation vor, so musste das Perbromdithienyl sich schon im Rückstand ursprünglich finden. Leider gelang es nicht, zum erwünschten Ziele zu gelangen, ich erhielt fast nur schmierige, ölige Massen,

mitunter auch Krystalle, doch nur in sehr geringer Menge.

Bariumsalz wurde nur äusserst wenig gewonnen, und noch dazu bräunlich gefärbt. Trotzdem wohl über 100 g Tribromthiophen auf Bariumsalz verarbeitet wurden, genügte die erhaltene Menge selbst für eine Brombestimmung nicht.

Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure verläuft also beim Tribromthiophen analog derjenigen beim Mono- und Dibromthiophen, unter Bromwanderung und Dithienylbildung.

VI.

Über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Tribromthiophen.

Das Tribromthiophen wurde aus dem Nachlauf vom Dibromthiophen, welcher von 215°—250° überging, gewonnen. Zu 30 g Öl liess ich unter Umschütteln und Kühlung 15 g Brom tropfen. Die weitere Verarbeitung war nun genau dieselbe wie beim Dibromthiophen. Aus 35 g Rohöl erhielt ich 20 g reines Tribromthiophen vom Schmelzpunkt 29°. Bessere Ausbeuten erzielt man noch, wenn man von reinem Dibromthiophen ausgeht.

Rauchende Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,848 wirkt im Gegensatz zu Pyroschwefelsäure[1] auf geschmolzenes Tribromthiophen in noch geringerem Grade ein, als auf Dibromthiophen. Beim Erhitzen im Wasserbade geht dasselbe nur langsam mit blauer Farbe in Lösung. Erst nach ungefähr drei Stunden setzt die Entwickelung von schwefeliger Säure ein; dann beginnt die

[1] Ber. XVIII, 1773.

Flüssigkeit allmählich dickflüssig zu werden, bis sie nach sieben Stunden zu einem Brei erstarrt, wobei sich der Kolbenhals mit glänzenden Kristallen von Tetrabromthiophen auskleidet. Nach dem Erkalten wurde die Masse in üblicher Weise weiter verarbeitet. In der Vorlage des Kühlers schied sich wieder reichlich das bei 114° schmelzende Tetrabromthiophen ab. Der Rückstand im Kolben wurde sorgfältig auf Dithienyl untersucht, doch konnte dasselbe in keiner Weise aufgefunden werden.

Bariumsalz wurde nur in sehr geringer Menge gefunden und zwar in zwei Kristallisationen; die erste war Tribromthiophensulfosaures Barium, die letzte eine Mischung von dibrom- und tribromthiophensulfosaurem Barium.

I. 0,1346 g gaben 0,1572 Ag Br.

Berechnet Prozente Br 50,2,
Gefunden: Br 49,70.

$$\left.\begin{matrix} C_4 Br_3 S SO_3 \\ C_4 Br_3 S SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + H_2 O.$$

II. 0,1202 g Substanz gaben 0,1344 g Ag Br.

Ber. für tribromsulfos. Salz Prozente Br 50,2,
Ber. für dibromsulfos. Salz Prozente Br 40,15,
Gefunden: Br 47,6.

Die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure verläuft also beim Tribromthiophen ganz analog der beim Dibromthiophen und wie in der aromatischen Reihe: es findet nur Bromübertragung statt.

Zum Schluss mögen noch einige zusammenfassende Bemerkungen und eine Tabelle folgen. Recht deutlich erkennt man, wie die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure schwächer wird, je mehr Bromatom im Thiophen ersetzt sind. Beim Monobromthiophen endet die Reaktion nach wenigen Minuten, beim Dibromthiophen erst nach Stunden, Tribromthiophen endlich muss tagelang stehen, bevor auch nur geringe Mengen angegriffen

werden. Immer aber findet nicht nur Bromwanderung, sondern auch Dithienylbildung statt. Das Gleiche in Bezug auf die Stärke der Einwirkung gilt auch für die rauchende Schwefelsäure. Anders jedoch verhält es sich mit der chemischen Umsetzung. Monobromthiophen folgt hierbeit dem Clorthiophen und bildet nur Dithienylderivate, Dibrom- und Tribromthiophen liefern dagegen nur niedriger und höher bromierte Thiophene. Sobald ferner Bromübertragung stattfindet, ganz gleich ob mit oder ohne Auftreten von Dithienyl, ist die Ausbeute an Sulfosäuren gering; bei ausschliesslicher Bildung von Dithienyl treten indess auch reichliche Mengen an Sulfosäure auf. Bemerkenswert ist noch, dass stets nur die bromierten Sulfosäuren erhalten wurden, und nie die von Langer und Rosenberg beschriebenen, so charakteristischen und leicht sich bildenden Anhydride.

An dieser Stelle möchte ich mir noch gestatten, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl, für das mir bewiesene Wohlwollen und das Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegen brachten, herzlichsten Dank zu sagen.